

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift  
①1 DE 3825814 A1

②1 Aktenzeichen: P 38 25 814.5  
②2 Anmeldetag: 29. 7. 88  
④3 Offenlegungstag: 1. 2. 90

⑤1 Int. Cl. 5:  
**C08 F 10/00**  
C 08 F 4/64  
C 08 F 2/02  
// C08F 10/04,10/14

Behördenangabe

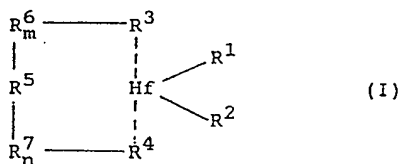
DE 3825814 A1

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Winter, Andreas, Dr.; Dolle, Volker, Dr., 6233  
Kelkheim, DE; Antberg, Martin, Dr., 6238 Hofheim,  
DE; Rohrmann, Jürgen, Dr.; Spalek, Walter, Dr.,  
6237 Liederbach, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von I-Olefinpolymeren

Ein sehr wirksames Katalysatorsystem zur Polymerisation von 1-Olefinen besteht aus einem Aluminoxan und einem Hafnocen, welches eine Verbindung der Formel I



ist, worin  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoffatome, Halogenatome oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> ein- oder mehrkernige Kohlenwasserstoffreste sind, welche mit dem Zentralatom eine Sandwichstruktur bilden können und welche durch eine ein- oder mehrgliedrige oder ein Heteroatom enthaltende Brücke -R<sup>6</sup><sub>m</sub>-R<sup>5</sup>-R<sup>7</sup><sub>n</sub>- miteinander verbunden sind. Das Katalysatorsystem liefert Polymere mit hoher Molmasse und mittlerer bis breiter Molmassenverteilung. Die Breite dieser Molmassenverteilung ist durch die Polymerisationstemperatur variierbar.

DE 3825814 A1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinpolymeren mit einstellbar breiter Molmassenverteilung und hoher Isotaktizität.

5 Lösliche Metallocenkatalysatoren auf Basis von Bis-(cyclopentadienyl)zirkon-dialkyl oder Bis(cyclopentadienyl)zirkon-dihalogenid in Kombination mit oligomeren Aluminoxanen sind bekannt. Mit diesem System können Ethylen und Propylen mit mäßiger Aktivität polymerisiert werden, man erhält jedoch kein isotaktisches Polypropylen.

Die Herstellung von isotaktischem Polypropylen gelingt mit Hilfe des Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) zirkondichlorids zusammen mit einem Aluminoxan in einer Suspensionspolymerisation (vgl. EP-A 1 85 918). Das Polymer besitzt eine enge Molmassenverteilung ( $M_w/M_n$  von 1,6 bis 2,6), was für bestimmte Anwendungen, beispielsweise für den Hochleistungsspritzguß, von Vorteil ist.

Es wurde auch eine spezielle Voraktivierungsmethode des Metallocens mit einem Aluminoxan vorgeschlagen, welche zu einer beachtlichen Steigerung der Aktivität des Katalysatorsystems und zu einer deutlichen Verbesserung der Kornmorphologie des Polymeren führt (vgl. DE 37 26 067). Auch diese Polymere besitzen eine enge Molmassenverteilung ( $M_w/M_n$  1,9 bis 2,2).

Weiterhin sind Katalysatoren auf Basis Ethylenbisindenylhafniumdichlorid und Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid und Methylaluminoxan bekannt, mit denen durch Suspensionspolymerisation höhermolekulare Polypropylene hergestellt werden können (vgl. J. A. Ewen et al., J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 6544).

20 Mit  $M_w/M_n$ -Werten von 2,1 bis 2,4 haben auch die so hergestellten Polymerprodukte eine enge Molmassenverteilung.

Gleiches gilt auch für die in [ $\triangle$  HOE 88/F 060] mit rac-Dimethylsilylbisindenylhafniumdichlorid und rac-Phenylmethylbisindenylhafniumdichlorid und Methylaluminoxan hergestellten Polymeren ( $M_w/M_n=2,0$  bis 2,7).

25 Während enge Molmassenverteilungen für Anwendungen wie Spritzguß, Präzisionspritzguß und Faserherstellung vorteilhaft sind, bringt bei Anwendung, wie Tiefziehen, Extrusion, Hohlkörperblasformen und Folienherstellung eine mittlere bis breite Molmassenverteilung Vorteile. Es ist bekannt, daß die gleichzeitige Polymerisation mittels zwei oder mehr Metallocen-Katalysator-Systemen Polyethylen mit breiter Molmassenverteilung ( $M_w/M_n$  bis 7,8) liefert (vgl. EP-A 1 28 045). Wegen der Verwendung mehrerer Katalysatorsysteme hat ein solches Material jedoch eine verminderte Homogenität. Darüber hinaus liefern die beschriebenen achiralen Katalysatoren bei der Polymerisation von Propylen nur ataktisches Polypropylen, das industriell von nur geringem Interesse ist.

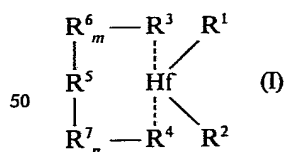
Die Herstellung von Stereoblockpolypropylen mit einer Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  von 13—15 mit Tetramethylethylenbiscyclopentadienyltitandichlorid und Methylaluminoxan ist bekannt [vgl. DE 36 40 924].

35 Dieses achirale Katalysatorsystem ist jedoch nicht in der Lage, hochisotaktisches Polymer zu erzeugen. Ferner sind die bei technisch relevanten hohen Polymerisationstemperaturen erhaltenen Molmassenverhältnisse niedrig.

Es bestand daher die Aufgabe, ein technisch brauchbares Verfahren zu finden, das es gestattet, mit einem einzigen Metallocenkatalysator hochisotaktisches Polymeres mit breiter Molmassenverteilung herzustellen.

Es wurde gefunden, daß die Verwendung von Hafnocensystemen bei bestimmten Polymerisationstemperaturen die Herstellung von breit verteilten Polymeren ermöglicht.

40 Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines 1-Olefinpolymers durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel  $R-CH=CH_2$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 28 C-Atomen ist, oder Copolymerisation dieser Olefine untereinander oder mit Ethylen bei einer Temperatur von  $-60$  bis  $200^\circ\text{C}$ , bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Hafnocen der Formel (I)



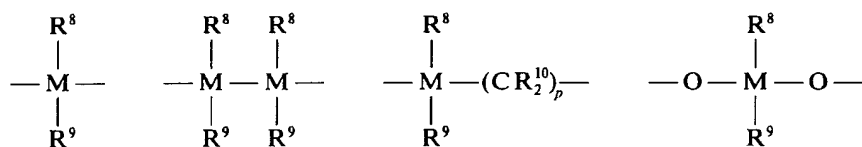
worin

55  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten,

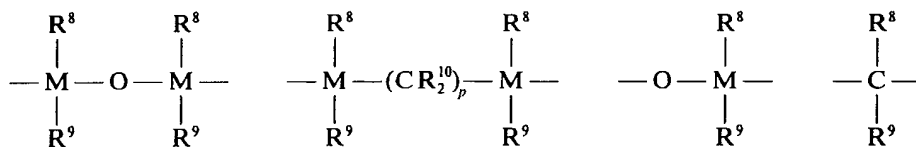
60  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

$R^5$

65



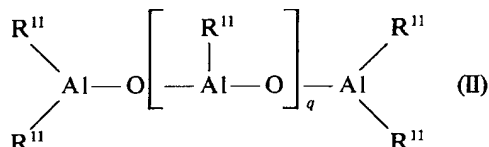
5



10

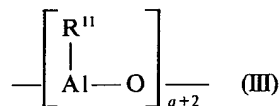
$=BR^8$ ,  $=AlR^8$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S-S-$ ,  $=S=O$ ,  $=SO_2$ ,  $=NR^8$ ,  $=PR^8$ ,  $=C=O$  oder  $=P(O)R^8$  bedeutet, wobei  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder  $R^8$  und  $R^9$  oder  $R^8$  und  $R^{10}$  jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, M Silizium, Germanium oder Zinn und  $p$  1, 2 oder 3 bedeuten,  $R^6$  und  $R^7$  gleich oder verschieden sind und eine Gruppe  $=CR^8R^9$  bedeuten, wobei  $R^8$  und  $R^9$  die obengenannte Bedeutung haben,  $m$  und  $n$  gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 bedeuten, wobei  $m+n$  null, 1 oder 2 ist, und einem Aluminoxan der Formel (II)

25



30

für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



35

für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln (II) und (III)  $R^{11}$  eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe bedeutet und  $q$  eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, besteht,

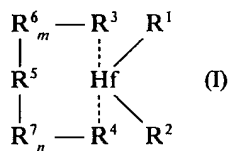
40

dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einer Temperatur durchgeführt wird, bei welcher das erhaltene Polymere eine bimodale Molmassenverteilung aufweist.

45

Für das erfindungsgemäße Verfahren können verschiedene Übergangsmetallkomponenten eingesetzt werden.

Diese sind stereorigide, chirale Hafnocene der Formel (I)



50

55

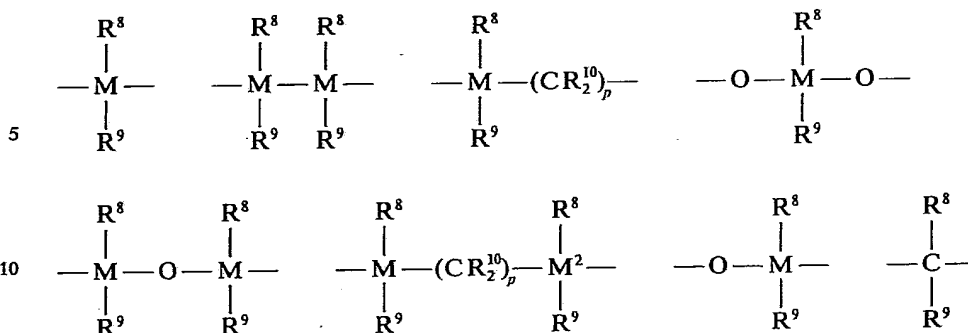
$R^1$  und  $R^2$  sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1-C_3$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1-C_3$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_2-C_4$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_7-C_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_7-C_{12}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_8-C_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

60

$R^3$  und  $R^4$  sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher zusammen mit dem Zentralatom eine Sandwichstruktur bilden kann. Beispiele für derartige Reste sind die Indenyl-, Tetrahydroindenyl- oder Cyclopentadienylgruppe und Heteroaromatenliganden.

65

$R^5$  ist



15  $=\text{BR}^8, =\text{AlR}^8, -\text{Ge}-, -\text{Sn}-, -\text{O}-, -\text{S}-, -\text{S}-\text{S}-, =\text{S}=\text{O}, =\text{SO}_2, =\text{NR}^8, =\text{PR}^8, =\text{C}=\text{O}$  oder  $=\text{P}(\text{O})\text{R}^8$ , wobei  $\text{R}^8, \text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise Fluor, eine  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_1-\text{C}_3$ -Fluoralkylgruppe, eine  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_1-\text{C}_3$ -Alkoxygruppe, eine  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_6-\text{C}_8$ -Arylgruppe, eine  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_6-\text{C}_8$ -Fluorarylgruppe, eine  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_6-\text{C}_8$ -Aryloxygruppe, eine  $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_2-\text{C}_4$ -Alkenylgruppe, eine  $\text{C}_7-\text{C}_{40}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_7-\text{C}_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $\text{C}_8-\text{C}_{40}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_8-\text{C}_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $\text{C}_7-\text{C}_{40}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_7-\text{C}_{12}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  oder  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^{10}$  bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

$\text{M}$  ist Si, Ge oder Sn und  $p$  ist 1, 2 oder 3,

$\text{R}^5$  ist vorzugsweise  $=\text{SiR}^8\text{R}^9, -\text{S}-, =\text{S}=\text{O}$  oder  $=\text{PR}^8$ ,

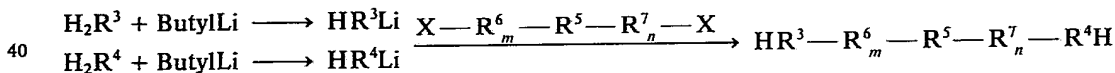
25  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  sind gleich oder verschieden und bedeuten eine Gruppe  $=\text{CR}^8\text{R}^9$ , worin  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  die obengenannte Bedeutung haben,

$m$  und  $n$  sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, wobei  $m + n$  null, 1 oder 2 ist. Vorzugsweise sind  $m$  und  $n$  null oder 1.

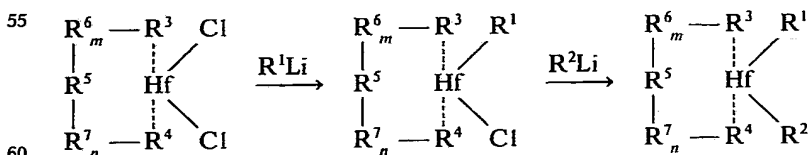
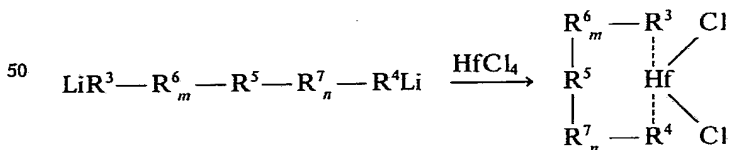
Die Hafnocene werden als Racemat zur Herstellung von hochisotaktischen Poly-1-olefinen eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen ist optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden muß jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann. Dies gilt jedoch nicht, wenn die meso-Form unter Polymerisationsbedingungen in eine chirale Spezies überführt werden kann.

Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

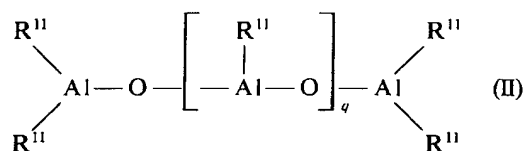


( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O-Tosyl}$ )

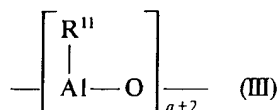


Die besonders bevorzugt eingesetzten Metallocenverbindungen sind rac-Bisindenyl(dialkylsilyl)hafniumdichloride, rac-Bisindenyl(arylalkylsilyl)-hafniumdichloride und rac-Bisindenyl(alkylen)hafniumdichloride.

Der Aktivator ist ein Aluminoxan der Formel (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ. In diesen Formeln bedeuten  $\text{R}^{\text{II}}$  eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, insbesondere Methyl, und  $q$  eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 15 bis 40.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden.

Bei einem Verfahren wird fein gepulvertes Kupfersulfatpentahydrat in Toluol aufgeschlämmt und in einem Glaskolben unter Inertgas bei etwa  $-20^\circ\text{C}$  mit soviel Aluminiumtrialkyl versetzt, daß für je 4 Al-Atome etwa 1 mol  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zur Verfügung steht. Nach langsamer Hydrolyse unter Alkan-Abspaltung wird die Reaktionsmischung 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur belassen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, damit die Temperatur nicht über  $30^\circ\text{C}$  ansteigt. Anschließend wird das im Toluol gelöste Aluminoxan von dem Kupfersulfat abfiltriert und die Lösung unter Vakuum eingeeengt. Es wird angenommen, daß bei diesem Herstellungsverfahren die niedermolekularen Aluminoxane unter Abspaltung von Aluminiumtrialkyl zu höheren Oligomeren kondensieren.

Weiterhin erhält man Aluminoxane, wenn man bei einer Temperatur von  $-20$  bis  $100^\circ\text{C}$  in einem inerten aliphatischen oder aromatischen Lösemittel, vorzugsweise Heptan oder Toluol, gelöstes Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, mit kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen, vorzugsweise Aluminiumsulfat, zur Reaktion bringt. Dabei beträgt das Volumenverhältnis zwischen Lösemittel und dem verwendeten Aluminiumalkyl 1 : 1 bis 50 : 1 – vorzugsweise 5 : 1 – und die Reaktionszeit, die durch Abspaltung des Alkans kontrolliert werden kann, 1 bis 200 Stunden – vorzugsweise 10 bis 40 Stunden.

Von den kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen werden insbesondere jene verwendet, die einen hohen Gehalt an Kristallwasser aufweisen. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat-Hydrat, vor allem die Verbindungen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  mit dem besonders hohen Kristallwassergehalt von 16 bzw. 18 mol  $\text{H}_2\text{O}$ /mol  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Eine weitere Variante zur Herstellung von Aluminoxanen besteht darin, Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, in dem im Polymerisationskessel vorgelegten Suspensionsmittel, vorzugsweise im flüssigen Monomeren, in Heptan oder Toluol, zu lösen und dann die Aluminiumverbindung mit Wasser umzusetzen.

Neben den zuvor geschilderten Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen gibt es weitere, welche brauchbar sind. Der genaue molekulare Aufbau der Aluminoxane ist nicht genau bekannt, die obigen Formeln II und III geben daher nur den ungefähren Aufbau wieder.

Es wird bevorzugt, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff.

Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von  $10^{-4}$ –1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 0 bis  $70^\circ\text{C}$ .

Eine deutliche längere Voraktivierung ist möglich, sie wirkt sich normalerweise jedoch weder aktivitätssteigernd noch aktivitätsmindernd aus, kann jedoch zu Lagerzwecken durchaus sinnvoll sein.

Vorzugsweise wird das gleiche Aluminoxan zur Voraktivierung und zur Polymerisation verwendet.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Katalysator wird zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , in der R einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere einem C-Atom bedeutet, eingesetzt, beispielsweise Propylen, Buten-(1), Hexen-(1), 4-Methylpenten-(1), Octen-(1). Besonders bevorzugt ist Propylen. Ferner wird der Katalysator auch zur Copolymerisation dieser Olefine untereinander und mit Ethylen eingesetzt, wobei mehr als 50 Gew.-% Ethylen einpolymerisiert werden können.

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von  $-60$  bis  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $-20$  bis  $120^\circ\text{C}$ , insbesondere 0 bis  $80^\circ\text{C}$ , durchgeführt. Durch Wahl der Polymerisationstemperatur in diesem Bereich läßt sich die Breite der Molmassenverteilung einstellen.

Gelpermeationschromatographische Untersuchungen (GPC) von bei 20 bis  $100^\circ\text{C}$  Polymerisationstemperatur hergestellten Polymerproben zeigen, daß mit steigender Polymerisationstemperatur die zunächst enge Molmassenverteilung des Polymerproduktes immer breiter wird und durch weiteres Anwachsen des hochmole-

kularen Anteils bei einer für das jeweilige Hafnocen typischen Polymerisationstemperatur schließlich eine ausgeprägt breite bimodale Verteilung vorliegt. Bei noch höherer Polymerisationstemperatur verschwindet dann der niedermolekulare Teil und die Molmassenverteilung wird wieder monomodal und eng.

Die Polymerisationstemperatur, bei der eine optimale bimodale und somit maximal breite Molmassenverteilung des Polymeren vorliegt, muß somit für jedes Hafnocen individuell ermittelt werden.

Bei niedrigeren bzw. höheren Polymerisationstemperaturen können dann entsprechend weniger breite Verteilungen eingestellt werden. Bevorzugt wird dabei die höhere Polymerisationstemperatur gewählt, da hier eine höhere Polymerisationsaktivität des Hafnocens und eine höhere Molmasse der hergestellten Polymerprodukte erzielbar sind.

Der Druck beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 60 bar.

Dabei wird die Metallocenverbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von  $10^{-3}$  bis  $10^{-7}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  mol Übergangsmetall pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mol pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Es ist vorteilhaft, das Aluminoxan vor Zugabe des Metallocens in das Polymerisationssystem erst einige Minuten zusammen mit dem Polymerisationsmedium, z. B. flüssigem Propylen, zu rühren. Die Rührzeit beträgt vorzugsweise 10 bis 30 Minuten. Es kann jedoch ohne größere Einbußen auch kürzere Zeit gerührt werden, eine längere Rührzeit hat auf das Ergebnis der Polymerisation keine nennenswerte Wirkung.

Wird die Polymerisation als Suspensionspolymerisation durchgeführt, wird in einem für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchlichen inerten Lösemittel gearbeitet. Beispielsweise in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isobutan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt. Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden ist, benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird das zu polymerisierende Monomere als Lösemittel oder Suspensionsmittel eingesetzt.

Die Molmasse des Polymerisats kann in bekannter Weise geregelt werden; vorzugsweise wird dazu Wasserstoff verwendet. Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Polymeren weisen eine hohe Molmasse, eine hohe Isotaktizität und eine variierbar breite Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  von 4 bis 15, vorzugsweise 4 bis 10 auf.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Es bedeuten

VZ = Viskositätszahl in  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  
 $M_w$  = Molmassengewichtsmittel in g/mol,  
 $M_n$  = Molmassenzahlenmittel in g/mol,  
 $M_w/M_n$  = Molmassenverteilung ermittelt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) und  
 II = Isotaktischer Index, bestimmt durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.

#### Beispiel 1

Ein trockener 16  $\text{dm}^3$ -Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10  $\text{dm}^3$  flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 30  $\text{cm}^3$  toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 68 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad  $n=20$ ) zugegeben und der Ansatz bei  $30^\circ\text{C}$  15 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 22,4 mg (0,044 mmol) rac-Ethylenbisindenylhafniumdichlorid in 15  $\text{cm}^3$  toluolischer Methylaluminoxanlösung (34 mmol Al) gelöst und durch 15minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde dann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  gebracht und 8 h bei dieser Temperatur gehalten. Es wurden 2,15 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 12,0 kg PP/g Metallocen  $\times$  h.

$M_w=85\,700$ ,  $M_n=13\,400$ ,  $M_w/M_n=6,4$ ; II=95,7%.

Die Molmassenverteilung der Polymerprobe war bimodal.

#### Vergleichsbeispiel A

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde 1 h bei  $70^\circ\text{C}$  polymerisiert. Es wurden 0,4 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 17,9 kg PP/g Metallocen  $\times$  h.

$M_w=173\,000$ ,  $M_n=54\,600$ ,  $M_w/M_n=3,2$ , die Molmassenverteilung der Polymerprobe war monomodal.

#### Vergleichsbeispiel B

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden 24,9 mg (0,049 mmol) des Metallocens eingesetzt und die Polymerisationstemperatur betrug  $60^\circ\text{C}$ . 2,36 kg Polypropylen wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 11,8 kg PP/g Metallocen  $\times$  h.

$M_w=65\,500$ ,  $M_n=18\,400$ ,  $M_w/M_n=3,6$ , die Molmassenverteilung der Polymerprobe war monomodal.

## Vergleichsbeispiel C—E

Analog zu Beispiel 1 wurden bei 50, 40 und 30°C Polymerisationen durchgeführt. Die Molmassenverteilungen waren monomodal,  $M_w/M_n$  betrugen 3,3, 2,9 und 2,6.

## Beispiel 2

Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Bei 30°C wurden 45 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 102 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad  $n=20$ ) und 53,6 mg (0,11 mmol) rac-Ethylenbisindenylhafniumdichlorid gelöst in 50 cm<sup>3</sup> Toluol, zugegeben. Das Polymerisationssystem wurde dann 5 h bei 60°C gehalten. Es wurden 0,37 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 1,4 kg PP/g Metallocen × h.

$M_w=140\,000$ ,  $M_n=26\,300$ ,  $M_w/M_n=5,3$ , die Molmassenverteilung der Polymerprobe war bimodal.

Beispiel 2 unterscheidet sich von Beispiel 1 durch die Weglassung der Voraktivierung des Metallocens in der toluolischen Aluminoxanlösung.

Die Gesamtaluminoxanmenge wurde dabei direkt in das Polymerisationssystem gegeben.

## Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden 51 mg (0,095 mmol) rac-Dimethylsilylbisindenylhafniumdichlorid eingesetzt. Die Polymerisationstemperatur betrug 65°C und die Polymerisationsdauer war 5 h.

2,1 kg Polypropylen wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 8,2 kg PP/g Metallocen × h.

$M_w=17\,900$ ,  $M_n=33\,770$ ,  $M_w/M_n=5,3$ , die Molmassenverteilung der Polymerprobe war bimodal.

## Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden 100 mg (0,168 mmol) rac-Phenylmethylsilylbisindenylhafniumdichlorid eingesetzt. Die Polymerisationstemperatur betrug 65°C, die Polymerisationszeit 5 h. Es wurden 0,45 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 0,9 kg PP/g Metallocen × h.

$M_w=229\,000$ ,  $M_n=49\,400$ ,  $M_w/M_n=4,6$ , die Molmassenverteilung der Polymerprobe war bimodal.

## Vergleichsbeispiel F

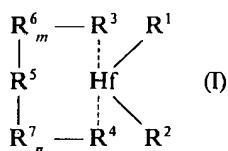
Es wurde wie in Beispiel 4 verfahren, die Polymerisationstemperatur betrug jedoch 70°C.

1,28 kg Polypropylen wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 2,6 kg PP/g Metallocen × h.

$M_w=234\,000$ ,  $M_n=83\,600$ ,  $M_w/M_n=2,8$ , die Molmassenverteilung der Polymerprobe war monomodal.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines 1-Olefinpolymers durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel  $R-CH=CH_2$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 28 C-Atomen ist, oder Copolymerisation dieser Olefine untereinander oder mit Ethylen bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Hafnocen der Formel (I)

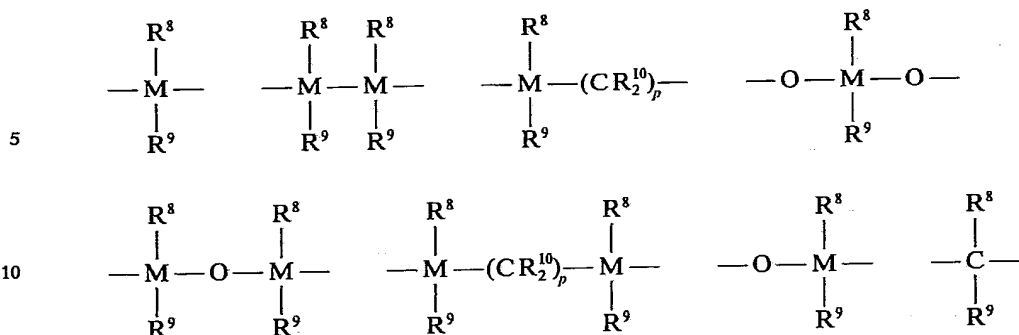


worin

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten,

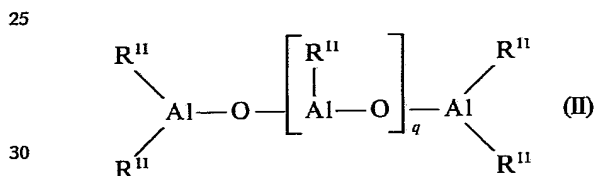
$R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

$R^5$

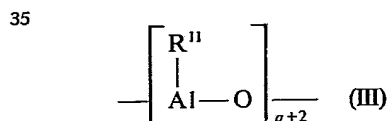


15  $=BR^8$ ,  $=AlR^8$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S-S-$ ,  $=S=O$ ,  $=SO_2$ ,  $=NR^8$ ,  $=PR^8$  oder  $=P(O)R^8$  bedeutet, wobei  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder  $R^8$  und  $R^9$  oder  $R^8$  und  $R^{10}$  jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, M Silizium, Germanium oder Zinn und  $p$  1, 2 oder 3 bedeuten,  $R^6$  und  $R^7$  gleich oder verschieden sind und eine Gruppe  $=CR^8R^9$  bedeuten, wobei  $R^8$  und  $R^9$  die obengenannte Bedeutung haben,

20  $m$  und  $n$  gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 bedeuten, wobei  $m + n$  null, 1 oder 2 ist, und einem Aluminoxan der Formel (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



40 für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln (II) und (III)  $R^{11}$  eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe bedeutet und  $q$  eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerisation bei einer Temperatur durchgeführt wird, bei welcher das erhaltene Polymere eine bimodale Molmassenverteilung aufweist.

45 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, die Masse-Polymerisation bei Verwendung von Ethylenbisindenylhafniumdichlorid bei einer Temperatur von 60 bis 70°C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse-Polymerisation bei Verwendung von Dimethylsilylbisindenylhafniumdichlorid bei einer Temperatur von 60 bis 70°C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse-Polymerisation bei Verwendung von Phenylmethylsilylbisindenylhafniumdichlorid bei einer Temperatur von 60 bis 70°C durchgeführt wird.

50 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallkomponente vor der Polymerisation mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) bei einer Temperatur von -78 bis 100°C 5 Minuten bis 60 Stunden voraktiviert wird.

55 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallkomponente ein rac-Bisindenyl(alkylen)hafniumdichlorid, rac-Bisindenyl(arylalkylsilyl)hafniumdichlorid oder rac-Bisindenyl(dialkylsilyl)hafniumdichlorid und das Aluminoxan ein Methylaluminoxan ist.



**DERWENT-ACC-NO:** 1990-037816

**DERWENT-WEEK:** 199022

*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Isotactic polyolefin(s) with  
broad mol. wt. distribution  
prodn. by polymerisation with  
specified hafnocene- aluminoxane  
catalyst at a temp. such that  
polymer has bi:modal mol. wt.  
distribution

**INVENTOR:** ANTBERG M; DOLLE V ; ROHRMANN J ;  
SPALEK W ; WINTER A

**PATENT-ASSIGNEE:** HOECHST AG[FARH]

**PRIORITY-DATA:** 1988DE-3825814 (July 29, 1988)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
DE 3825814 A	February 1, 1990	DE
EP 355439 A	February 28, 1990	DE
AU 8939056 A	February 1, 1990	EN
JP 02075605 A	March 15, 1990	JA
ZA 8905770 A	April 25, 1990	EN

**DESIGNATED-STATES:** BE DE ES FR GB IT NL

**APPLICATION-DATA:**

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 3825814A	N/A	1988DE-3825814	July 29, 1988
EP 355439A	N/A	1989EP-113660	July 25, 1989
JP 02075605A	N/A	1989JP-194391	July 28, 1989
ZA 8905770A	N/A	1989ZA-005770	July 28, 1989

**INT-CL-CURRENT:**

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08F4/642 20060101
CIPS	C08F10/00 20060101
CIPS	C08F2/02 20060101
CIPS	C08F4/60 20060101
CIPS	C08F4/64 20060101
CIPS	C08F4/643 20060101
CIPS	C08F4/6592 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** DE 3825814 A**BASIC-ABSTRACT:**

1-olefin polymers (I) are produced by homo- or co-

polymerisation of olefins of formula  $RCH=CH_2$  (with  $R = 1-28C$  alkyl), at  $-60$  to  $200$  deg.C and  $0.5-100$  bar in suspension or gas-phase, in the presence of a hafnocene of formula (I) and a linear or cyclic aluminoxane of formula (III) and/or (IV) where,  $R_1, R_2 = H, Hal, 1-10C$  alk(ox)yl,  $6-10C$  ar(ox)yl,  $2-10C$  alkenyl,  $7-40C$  aralkyl or alkylaryl or  $8-40C$  arylalkenyl;  $R_3, R_4 =$  mono- or multi-nuclear hydrocarbon residue which can form a sandwich structure with the central atom;  $R_5 = -MR_8R_9-, -(MR_8R_9)_2-, -MR_8R_9-(C(R_{10})_2)p-, -O-MR_8R_9-O-, -MR_8R_9-O-MR_8R_9-, -MR_8R_9-(C(R_{10})_2)p-MR_8R_9-, -O-MR_8R_9-, -CR_8R_9-, =BR_8, =AlR_8, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -S-S-, =SO, =SO_2, NR_8, PR_8, or P(O)R_8$  (with  $R_8, R_9, R_{10} = H, Hal, 1-10C$  alkyl, fluoroalkyl or alkoxy,  $6-10C$  aryl, fluoroaryl or aryloxy,  $2-10C$  alkenyl,  $7-40C$  arylalkyl or alkylaryl, or  $8-40C$  arylalkenyl or  $R_8$  and  $R_9$  (or  $R_{10}$ ) from part of a ring;  $M = Si, Ge$  or  $Sn$ ;  $p = 1, 2$  or  $3$ );  $R_6, R_7 = -CR_8R_9-$ ;  $m, n = 0$  or  $1$  or  $2$  (with  $m + n = 0, 1$  or  $2$ );  $R_{11} = 1-6C$  alkyl;  $q = 2-50$ ; the novelty is that the polymerisation is carried out a temp. such that the polymer obtd. has a bimodal mol. wt. distribution.

Pref. bulk polymerisation is carried out at  $60-70$  deg.C, using ethylenebisindenyl-, dimethylsilylbisindenyl- or phenylmethylsilylbisindenyl hafnium dichloride; (II) is preactivated with (III)/(IV) for 5 mins. - 60 hrs. at  $-78$  to  $100$  deg.C; pref. (II) is a rac-bisindenyl (alkylene, arylalkylsilyl or dialkylsilyl) hafnium dichloride and (III)/(IV) is a methylaluminoxane.

ADVANTAGE - (II) enables the prodn. of highly isotactic (I) with a broad mol. wt. distribution (contrast prior-art metallocene/aluminoxane

systems) .

**TITLE-TERMS:** ISOTACTIC POLYOLEFIN BROAD MOLECULAR  
WEIGHT DISTRIBUTE PRODUCE POLYMERISE  
SPECIFIED ALUMINOXANE CATALYST  
TEMPERATURE POLYMER BI MODE

**DERWENT-CLASS:** A17 E11 E12

**CPI-CODES:** A02-A06B; A02-A06C; A02-A07A; A02-  
D; A04-G01A; A06-D; A12-W11K; E05-  
B02; E05-C; E05-E; E05-F; E05-  
G01; E05-G03B; E05-N; E05-P;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code A313 A332 A350  
A672 A910 A922 A923 A940 A960  
A990 B505 B514 B515 B605 B614  
B615 B701 B711 B712 B720 B742  
B743 B744 B751 B752 B770 B780  
B813 B815 B831 B832 B840 C000  
C017 C100 C216 C316 C720 C800  
C801 C803 C804 C805 C806 C807  
D010 D012 D013 D016 D019 D020  
D029 D040 D041 D220 D230 D240  
D420 D430 E160 E350 F010 F011  
F019 F020 F021 F022 F029 G001  
G002 G003 G010 G011 G012 G013  
G019 G020 G021 G022 G029 G030  
G039 G040 G050 G052 G100 G111  
G112 G113 G211 G212 G299 G460  
G551 G553 G563 G599 H141 H181  
H201 H211 H401 H441 H481 H600  
H601 H602 H608 H609 H621 H622  
H623 H641 H642 H643 H681 H682  
H683 H684 H685 H689 H713 H715  
H716 H721 H722 H723 K224 K441  
K442 K850 L660 L699 M113 M115

M119 M121 M122 M123 M124 M125  
 M126 M132 M133 M135 M139 M141  
 M144 M148 M149 M150 M210 M211  
 M212 M213 M214 M215 M216 M220  
 M221 M222 M223 M224 M225 M226  
 M231 M232 M233 M240 M250 M272  
 M273 M280 M281 M282 M283 M311  
 M312 M313 M314 M315 M316 M320  
 M321 M322 M323 M331 M332 M333  
 M342 M343 M344 M351 M361 M362  
 M391 M392 M393 M411 M510 M511  
 M520 M521 M522 M523 M530 M531  
 M532 M533 M540 M541 M542 M543  
 M782 Q121 R023 Registry Numbers  
 129550 129857 129881 130333  
 130346 131376 131677 132219  
 132355 132774 132833 133469  
 133717 134110 134917 95764

Chemical Indexing M3 \*02\*  
 Fragmentation Code A313 A910 A923  
 A940 C108 C550 C720 C801 C802  
 C803 C804 C805 C807 M210 M211  
 M212 M213 M214 M215 M216 M231  
 M232 M233 M250 M281 M282 M320  
 M411 M510 M520 M530 M540 M620  
 M640 M782 Q121 R023 Registry  
 Numbers 129550 129857 129881  
 130333 130346 131376 131677  
 132219 132355 132774 132833  
 133469 133717 134110 134917 95764

# **POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:** 0008 0017 0070 0071 0079 0148  
0151 0205 0222 0227 0230 0231  
0248 0249 0255 0256 0262 0263  
0269 0270 0276 0277 0290 0291  
1311 2051 2054 2059 2066 2074  
2083 2097 2106 2318 2507 2585  
2586 3003 3151 3207 3208 3209  
3210 3266

**Multipunch Codes:** 02- 031 034 04& 041 046 050 051  
052 053 054 06- 07& 08& 10& 10-  
13- 15& 153 17& 20- 229 260 278  
284 285 287 311 316 332 347 351  
398 56& 57& 575 58& 583 586 589  
59& 590 642 679 688 689 691 693  
698 720 726 04- 06- 153 20- 230  
56& 642 720

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1990-016500